

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-067851

(43)Date of publication of application : 10.03.1998

(51)Int.Cl.

C08G 73/10
C08J 5/18
C08L 79/08
G11B 5/66
// B29C 41/24
B29K 79:00
B29L 7:00

(21)Application number : 09-159251

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 02.06.1997

(72)Inventor : INOUE HIROSHI
HIRANO TETSUHARU
SASAKI YOSHIKAZU

(54) POLYIMIDE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyimide film having excellent strength and heat resistance.

SOLUTION: A polyamic acid obtained from an aromatic tetracarboxylic acid component comprising 15-85mol%, based on the entire aromatic tetracarboxylic acid component, biphenyltetracarboxylic acid and 85-15mol% pyromellitic acid and an aromatic diamine component comprising 10 to below 30mol%, based on the entire aromatic diamine component, phenylenediamine and 90 to below 70mol% diaminodiphenyl ether is cast over a support and heated.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.07.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2982745

[Date of registration] 24.09.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right] 08.05.2006

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 0 - 6 7 8 5 1

(43) 公開日 平成 1 0 年 (1 9 9 8) 3 月 1 0 日

| (51) Int. Cl. ° | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|----------------------------------|------|--------|------------|--------|
| C08G 73/10 | | | C08G 73/10 | |
| C08J 5/18 | CFG | | C08J 5/18 | CFG |
| C08L 79/08 | | | C08L 79/08 | A |
| G11B 5/66 | | | G11B 5/66 | |
| // B29C 41/24 | | | B29C 41/24 | |
| 審査請求 有 発明の数 3 F D (全 5 頁) 最終頁に続く | | | | |

(21) 出願番号 特願平 9 - 1 5 9 2 5 1
(62) 分割の表示 特願平 7 - 9 4 2 8 7 の分割
(22) 出願日 昭和 6 1 年 (1 9 8 6) 5 月 8 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 0 2 0 6
宇部興産株式会社
山口県宇部市西本町 1 丁目 1 2 番 3 2 号
(72) 発明者 井上 浩
大阪府枚方市中宮北町 3 番 1 0 号 宇部興
産株式会社枚方樹脂研究所内
(72) 発明者 平野 徹治
大阪府枚方市中宮北町 3 番 1 0 号 宇部興
産株式会社枚方樹脂研究所内
(72) 発明者 佐々木 義和
大阪府枚方市中宮北町 3 番 1 0 号 宇部興
産株式会社枚方樹脂研究所内
(74) 代理人 弁理士 柳川 泰男

(54) 【発明の名称】 ポリイミドフィルム

(57) 【要約】

【課題】 強度と耐熱性に優れたポリイミドフィルムを提供する。

【解決手段】 全芳香族テトラカルボン酸成分に対して 1 5 ~ 8 5 モル% のビフェニルテトラカルボン酸類と 8 5 ~ 1 5 モル% のピロメリット酸類とからなる芳香族テトラカルボン酸成分と、全芳香族ジアミン成分に対して 1 0 ~ 3 0 モル% (3 0 モル% は含まず) のフェニレンジアミン類と 9 0 ~ 7 0 モル% (7 0 モル% は含まず) のジアミノジフェニルエーテル類とからなる芳香族ジアミン成分とから得られたポリアミック酸を支持体上に流延、加熱して得られたポリイミドフィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 全芳香族テトラカルボン酸成分に対して 15～85 モル%のビフェニルテトラカルボン酸類と 85～15 モル%のピロメリット酸類とからなる芳香族テトラカルボン酸成分と、全芳香族ジアミン成分に対して 10～30 モル%（30 モル%は含まず）のフェニレンジアミン類と 90～70 モル%（70 モル%は含まず）のジアミノジフェニルエーテル類とからなる芳香族ジアミン成分とから得られたポリアミック酸を支持体上に流延、加熱して得られたポリイミドフィルム。

【請求項 2】 フィルム表面に直径 0.02～2 μm の微細突起が 10⁴～10⁶ 個/mm² の範囲の数で存在する請求項 1 に記載のポリイミドフィルム。

【請求項 3】 芳香族ジアミン成分が、全芳香族ジアミン成分に対して 10～20 モル%のフェニレンジアミン類と 90～80 モル%のジアミノジフェニルエーテル類とからなる請求項 1 及び 2 のうちのいずれかの項に記載のポリイミドフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリイミドフィルムに関するものである。本発明は、特に高密度記録媒体用のベースフィルムとして有用な粗面化ポリイミドフィルムの製造に有利なポリイミド成分からなる芳香族ポリイミドフィルムを提供する。

【0002】

【従来の技術】 磁気テープなどの磁気記録媒体の非磁性支持体（ベースフィルム）として、従来よりポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルからなるフィルムが一般的に用いられてきたが、最近では耐熱性や強度などに優れた芳香族ポリイミドフィルムの使用が提案されている。非磁性支持体の特性として、上記のように耐熱性や強度は非常に重要なものであるが、同時に、支持体の表面状態が適当な状態にあることも、優れた磁気記録媒体を得るためには重大な要件となる。すなわち磁性物質層をベースフィルムの表面に蒸着等により形成した金属薄膜タイプの磁気記録媒体は高密度記録が可能であるが、このように形成された磁性層はその厚さが非常に薄い場合、使用するベースフィルムの表面形態がそのまま磁性層の表面形態となって現われる傾向がある。このため、ベースフィルムの表面が粗すぎると電磁変換特性が悪くなるという問題があり、例えば出力の低下やドロップアウトの増加が発生する。一方、逆に電磁変換特性を向上させる目的でフィルム表面を鏡面のような高度に平滑な状態にするとすべり性が著しく低下し、テープの走行性や耐久性が悪くなるという問題がある。

【0003】 上記の理由により、テープの走行性、耐摩耗性及び耐久性の向上のためにテープ表面に適度な凹凸を付与する方法が種々提案されている。例えば、テープ表面に微粒子を含んだ塗布液をコーティングする方法、

微粒子をベースフィルム中に添加してフィルム表面に微細突起を付与する方法、ベースフィルム表面にポリマー溶液をコーティングした後、フィルムを延伸することにより不連続膜を形成する方法等が提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、強度および耐熱性に優れ、磁気記録媒体のような高密度記録媒体のベースフィルムとして使用するのに適したポリイミドフィルムを提供することを目的とする。本発明は、強度および耐熱性に優れ、磁気記録媒体のような高密度記録媒体のベースフィルムとして使用するのに特に適した、適度の凹凸を有する粗面化されたポリイミドフィルムを提供することも、その目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、全芳香族テトラカルボン酸成分に対して 15～85 モル%のビフェニルテトラカルボン酸類と 85～15 モル%のピロメリット酸類とからなる芳香族テトラカルボン酸成分と、全芳香族ジアミン成分に対して 10～30 モル%（30 モル%は含まず）のフェニレンジアミン類と 90～70 モル%（70 モル%は含まず）のジアミノジフェニルエーテル類とからなる芳香族ジアミン成分とから得られたポリアミック酸を支持体上に流延、加熱して得られたポリイミドフィルムにある。上記のポリイミドフィルムは、フィルム表面に直径 0.02～2 μm の微細突起が 10⁴～10⁶ 個/mm² の範囲の数で存在する粗面化されたポリイミドフィルムであることが好ましい。また、上記のポリイミドフィルムにおいて、芳香族ジアミン成分が、全芳香族ジアミン成分に対して 10～20 モル%のフェニレンジアミン類と 90～80 モル%のジアミノジフェニルエーテル類とからなることが好ましい。

【0006】 以下、本発明について、代表的な実施の態様を示して詳しく説明する。本発明の粗面化ポリイミドの製造法において使用される芳香族ポリアミック酸は、全芳香族テトラカルボン酸成分に対して 15～85 モル%のビフェニルテトラカルボン酸類と 85～15 モル%のピロメリット酸類とからなる芳香族テトラカルボン酸成分、そして全芳香族ジアミン成分に対して 10～30 モル%（30 モル%は含まず）のフェニレンジアミン類と 90～70 モル%（70 モル%は含まず）のジアミノジフェニルエーテル類とからなる芳香族ジアミン成分を、実質的に等モル使用し、有機極性溶媒中にて重合して得られる芳香族ポリアミック酸である。ビフェニルテトラカルボン酸類としては、ビフェニルテトラカルボン酸、その二無水物、またはその低級アルキルエステル、さらにそれらの混合物を挙げることができる。ビフェニルテトラカルボン酸類としては、2,3',3,4'-ビフェニルテトラカルボン酸類、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸類を好適に挙げることができる。

【0007】 ピロメリット酸類としては、ピロメリット

酸、その二無水物、またはその低級アルキルエステル、さらにそれらの混合物を挙げることができる。上記芳香族テトラカルボン酸成分には、全芳香族テトラカルボン酸成分に対して 7 0 モル % 以下、好ましくは 5 0 モル % 以下、さらに好ましくは 3 0 モル % 以下、の量にて他の芳香族テトラカルボン酸類を使用してもよい。そのような他の芳香族テトラカルボン酸類の例としては、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ホスフィン、およびこれらのカルボン酸の無水物、低級アルキルエステルなどを挙げることができる。

【0008】フェニレンジアミン類としては、1,4-ジアミノベンゼン(パラフェニレンジアミン)、1,3-ジアミノベンゼン、1,2-ジアミノベンゼンなどを挙げることができる。また、ジアミノジフェニルエーテル類としては、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルエーテルを好適に挙げることができる。芳香族ジアミン成分には、少量(30モル%以下)の他の芳香族ジアミン類を使用してもよい。そのような他の芳香族ジアミン成分としては、4,4'-ジアミノジフェニルチオエーテルなどのジフェニルチオエーテル系ジアミン、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系ジアミン、3,3'-ジアミノジフェニルホスフィン、4,4'-ジアミノジフェニルホスフィンなどのジフェニルホスフィン系ジアミン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタンなどのジフェニルメタン系ジアミンなどを挙げることができる。

【0009】重合反応は、各モノマー成分および/または両モノマー成分が生成するオリゴマー、または低分子のポリアミック酸を均一に溶解する有機極性溶媒を用いて行なう。そのような有機極性溶媒の例としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタムなどのアミド系溶媒、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルフォスホルアミド、ジメチルスルホン、テトラメチレンスルホン、ジメチルテトラメチレンスルホン、ピリジン、エチレングリコールなどを挙げることができる。これらの有機極性溶媒は、ベンゼン、トルエン、ベンズニトリル、キシレン、ソルベントナフサ、およびジオキサンのような他の有機溶媒と混合して使用することもできる。各モノマー成分を重合してポリアミック酸を製造する反応液に任意に公知の添加成分を添加することもできる。

【0010】重合反応の実施に際して、有機極性溶媒中の全モノマーの濃度は5~40重量%、好ましくは6~35重量%、特に好ましくは10~30重量%とされる。芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分

との重合反応は、例えば、それぞれを実質的に等モルにて混合し、反応温度100℃以下、好ましくは80℃以下で約0.2~60時間の反応を行なわせることにより実施する。本発明のポリイミドフィルムの製造に利用されるポリアミック酸溶液は、30℃で測定した回転粘度が約0.1~50000ポイズ、特に0.5~30000ポイズ、さらに好ましくは1~20000ポイズ程度のものであることが、このポリアミック酸溶液を取り扱う作業性の面から好ましい。従って、重合反応は、生成するポリアミック酸が上記のような粘度を示す程度にまで実施することが望ましい。

【0011】本発明のポリイミドフィルムの製造に際しては、たとえば、まず前述の芳香族ポリアミック酸の溶液を、まず適当な支持体(例えば、金属、セラミック、プラスチック製のロール、または金属ベルト、あるいは金属薄膜テープが供給されつつあるロールまたはベルト)の表面上に流延して、約10~2000μm、特に20~1000μm程度の均一な厚さのポリアミック酸溶液を膜状態に形成し、次いで熱風、赤外線等の熱源を利用して60~160℃に加熱して、溶剤を徐々に除去することにより、自己支持性になるまで前乾燥を行い、該支持体より自己支持性フィルムを剥離する。剥離される自己支持性フィルムは、その加熱減量が10~65重量%の範囲にあることが好ましく、さらに15~60重量%の範囲にあることが特に好ましい。

【0012】ポリアミック酸溶液からポリイミドフィルムを製造するに際しては、ポリアミック酸溶液に任意に公知の添加成分を添加してもよい。上記の自己支持性フィルムの加熱減量とは、測定対称のフィルムを420℃で20分間乾燥し、乾燥前の重量 W_1 と乾燥後の重量 W_2 とから次式によって求めた値である。

$$\text{加熱減量(重量\%)} = \{(W_1 - W_2) / W_1\} \times 100$$

【0013】次に、上記自己支持性フィルムを、フィルムに含まれる溶媒の除去及びアミド・酸結合のイミド結合への転換を行うために、約100℃以上の温度で加熱し、これにより芳香族ポリイミドフィルムを製造する。この芳香族ポリイミドフィルムを製造する時の最高加熱温度を該芳香族ポリイミドのガラス転移温度(T_g)以上、好ましくは T_g よりも20℃以上、さらに好ましくは30~200℃、とくに好ましくは50~160℃の温度にすることにより、生成する芳香族ポリイミドフィルム表面に、目的の条件にあう微細突起を形成することができる。

【0014】上記の加熱条件にて得られた芳香族ポリイミドフィルム表面上に形成される微細突起の大きさの大部分は0.02~2μmの範囲にある。ここで言う微細突起の大きさとは、フィルム表面を電子顕微鏡で1万倍に拡大した場合に観察される微細突起の最大径部分の長さと言う。

【0015】本発明の芳香族ポリイミドフィルム表面上には、直径が0.02~2 μ mの微細突起が、10¹~10⁴個/mm²、好ましくは10¹~10³個/mm²の範囲の数（微細突起数）で存在することが好ましい。微細突起数は、更に好ましくは10¹~10³個/mm²の範囲にある。この微細突起の数は、フィルム表面を電子顕微鏡で1万倍に拡大した時に観察される突起の最大径が0.02 μ m以上のものについて個数を数えて得られる数値である。

【0016】芳香族ポリイミドフィルム表面上に形成される微細突起の大きさと個数は、芳香族ポリイミドフィルムの組成、ガラス転移温度と最高加熱温度によって変化する。一般的な傾向としてガラス転移温度と最高加熱温度の差が大きくなるほど、フィルム表面上に形成される微細突起の大きさが上記の範囲内で大きくなり、またその個数が増大する。さらに芳香族ジアミン成分として4,4'-ジアミノジフェニルエーテル成分を使用した場合に、そしてその使用量が多くなるほど、フィルム表面上に形成される微細突起の大きさと個数が増加する傾向がある。また、ポリアミック酸フィルムをポリイミドフィルムに変換する際における最高加熱温度が同じであっても、昇温速度の相違により表面の微細突起の形成される様子が異なる場合がある。また、一般的に言えば、フィルム厚みが薄くなると微細突起の大きさ、個数が減少する傾向がある。

【0017】本発明のポリイミドフィルムの厚みは、通常1~100 μ mの範囲にあり、好ましくは2~50 μ mの範囲にある。

【0018】

【実施例】以下の実施例における各々の物性値と特性の評価方法は以下の通りである。

(1) ガラス転移温度(T_g): 理学電気(株)製TMA装置で引張法により求めた。

(2) 微細突起数: フィルム表面を電子顕微鏡で1万倍で観察し、突起の最大径が0.02 μ m以上のものについて個数を数えた。

(3) 電磁変換特性: 中心周波数4.5MHzで記録、再生した場合のS/N比(相対値)を比較例14を基準(0dB)として測定した。

A: 出力が-3dBより大きい。

B: 出力が-3dBより小さい。

(4) 走行性: テープ走行の乱れによる画面のみだれを観察した。

A: 走行性順調で再生画面のみだれなし。

B: 走行性が悪く再生画面のみだれる。

(5) 耐久性: 100回走行させた後の磁性面のすり傷や出力低下をみた。

A: すり傷が殆どないか、弱いすり傷。出力低下が-3

dBより小さい。

B: 強いすり傷が認められる。出力低下が-3dBより大きい。

【0019】[参考例] 内容積1リットルの円筒型重合槽に、N,N-ジメチルアセトアミド44.8g、p-フェニレンジアミン(PPD)22.709g(0.21モル)、そして4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(4,4'-DADE)18.022g(0.09モル)を入れ、窒素中室温(約30℃)で攪拌した。この溶液に3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(s-BPDA)44.133g(0.15モル)およびピロメリット酸二無水物(PMDA)32.718g(0.15モル)を添加し、6時間攪拌してポリアミック酸の溶液を得た。この溶液の対数粘度(30℃、0.5g/100mL、N,N-ジメチルアセトアミド)は2.54であり、回転粘度は2400ポイズ(30℃)であった。粘度は東京計器(株)製E粘度計を使用して測定した。

【0020】上記のポリアミック酸溶液をガラス板上に流延してポリアミック酸溶液の皮膜を形成し、その皮膜を120℃の熱風で20分間乾燥して溶媒を留去して、ポリアミック酸フィルムを製造した。次に、ポリアミック酸フィルムをガラス板からはがした。このフィルムの加熱減量は34.1重量%であった。このポリアミック酸フィルムを金属枠にとり付けて、熱風乾燥器内で200℃から400℃まで20分間で昇温して、厚さ35 μ mの芳香族ポリイミドフィルムを作成した。この芳香族ポリイミドフィルムのガラス転移温度は360℃であり、得られた芳香族ポリイミドフィルム表面の微細突起数は5.0 \times 10¹個/mm²であった。

【0021】[実施例1~3] p-フェニレンジアミン(PPD)、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(4,4'-DADE)、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(s-BPDA)、そしてピロメリット酸二無水物(PMDA)の使用量をそれぞれ第1表に示す使用量に変えた以外は、参考例と同様にしてポリアミック酸を得た。得られたポリアミック酸溶液をガラス板上に流延してポリアミック酸溶液の皮膜を形成し、その皮膜を120℃の熱風で20分間乾燥して溶媒を留去して、ポリアミック酸フィルムを形成したのち、このフィルムをはがした。

【0022】このポリアミック酸フィルムを金属枠にとり付けて、熱風乾燥器内で200℃から25分間で昇温して、第1表に記載の厚さを有する芳香族ポリイミドフィルムを製造した。得られた芳香族ポリイミドフィルムの諸特性を表1に示す。

【0023】

【表1】

| 実施例 | カルボン酸 BPDA/PMDA | ジアミン PPD/DADE | 最高加熱 温度 ℃ | ポリイミド Tg ℃ | フィルム 厚 μm | 微細突起数 × 10 ⁴ |
|-----|--------------------|------------------|--------------|---------------|--------------|----------------------------|
| 1 | 0.09/0.21 | 0.06/0.24 | 450 | 335 | 36 | 27 |
| 2 | 0.06/0.24 | 0.06/0.24 | 450 | 357 | 28 | 24 |
| 3 | 0.06/0.24 | 0.03/0.27 | 450 | 328 | 24 | 19 |

【0024】注：表1において、BPDAはs-BPDAを表わし、DADEは、4, 4'-DADEを表わす。

【0025】〔磁気テープ支持体としての評価〕実施例1～3のポリイミドフィルム表面に、真空蒸着により厚さ0.2μmのCo-Cr合金層を形成して磁気テープとし、磁気テープの電磁変換特性、走行性および耐久性を前記の方法により評価したところ、いずれの項目についてもAの評価が得られた。

【0026】

【発明の効果】本発明の芳香族ポリイミドフィルムは、芳香族カルボン酸成分として、それぞれ特定量のピフェニルテトラカルボン酸類とピロメリット酸類とを併用して得られたものであり、そのような芳香族ポリイミドフィルムは、優れた機械的物性、例えば高い引張強度（通常は約20kg/mm²以上、25kg/mm²以上の

ものが多い）、適度な弾性率（通常は約300～900kg/mm²）を有し、また優れた熱的性質、例えば、高い二次転移温度（通常は約300℃以上）、高い熱分解温度（通常は約400℃以上）を有するため、特に磁気テープなどの磁気記録媒体の支持体として優れた特性を示す。

【0027】また、本発明のポリイミドフィルムは粗面化ポリイミドフィルムとした場合、その表面に適度な量の微細突起を有するため、その上に磁気記録層を形成した場合には、記録層の表面が、ほぼ同等な適度な量の微細突起を有するようになる。従って、磁気記録媒体用ベースフィルム、特に金属薄膜磁気記録媒体用ベースフィルムとして使用した場合には、得られる磁気記録媒体の電磁変換特性が良好になり、走行性、耐久性も向上する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

B29K 79:00

B29L 7:00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所